





BRANCHED POLYACETAL RESIN COMPOSITION

Patent number: JP2001158850
Publication date: 2001-06-12
Inventor: OKAWA HIDETOSHI; KAWAGUCHI KUNIAKI; TAJIMA YOSHIHISA
Applicant: POLYPLASTICS CO
Classification:
 - international: C08L59/00; C08K5/10; C08L59/00; C08L71/02
 - european: C08G2/18; C08K5/103; C08L59/04
Application number: JP19990343617 19991202
Priority number(s): JP19990343617 19991202

Also published as:

 EP1273624 (A1)
 WO0140375 (A1)
 US6753368 (B2)
 US2002193480 (A1)

[Report a data error here](#)

Abstract of JP2001158850

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polyacetal resin material in which antistatic performances are imparted while keeping excellent various properties such as an appearance and stiffness which the polyacetal resin possesses. **SOLUTION:** This polyacetal resin composition is obtained by compounding (B) a compound containing a polyalkylene ether unit as a main constituent in an amount of 0.1~30 pts.wt. and/or (C) a fatty acid ester of a polyhydric alcohol having hydroxyl group in an amount of 0.01~10 pts.wt. to (A) 100 pts.wt. of a branched polyacetal copolymer containing oxymethylene group as a main recurring unit and having a branched unit represented by the general formula (I) [wherein, (m) and (n) denote each an integer of 0~5 and (m+n) is 1~5; and R denotes a monovalent organic group having 40~1,000 molecular weight].

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-158850

(P2001-158850A)

(43) 公開日 平成13年6月12日 (2001. 6. 12)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

データコード* (参考)

C 0 8 L 59/00

C 0 8 L 59/00

4 J 0 0 2

C 0 8 K 5/10

C 0 8 K 5/10

// (C 0 8 L 59/00

(C 0 8 L 59/00

/1: 02)

71: 02)

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号

特願平11-343617

(22) 出願日

平成11年12月2日 (1999. 12. 2)

(71) 出願人 390006323

ポリプラスチックス株式会社

大阪府大阪市中央区安土町2丁目3番13号

(72) 発明者 大川 秀俊

静岡県富士市宮島973番地 ポリプラスチックス株式会社内

(72) 発明者 川口 邦明

静岡県富士市宮島973番地 ポリプラスチックス株式会社内

(74) 代理人 100063897

弁理士 古谷 馨 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 分岐ポリアセタール樹脂組成物

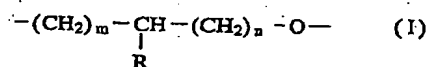
(57) 【要約】

【課題】 ポリアセタール樹脂が有する優れた外観、剛性等の諸特性を維持しつつ帯電防止性を付与した樹脂材料を提供する。

【解決手段】 オキシメチレン基を主たる繰り返し単位とし、下記一般式 (I) で示される分岐単位を有する分

岐ポリアセタール共重合体 (A) 100重量部に、ポリアルキレンエーテル単位を主構成成分とする化合物 (B) 0.1 ~ 30重量部及び/又は水酸基を有する多価アルコールの脂肪酸エステル (C) 0.01 ~ 10重量部を配合する。

【化1】

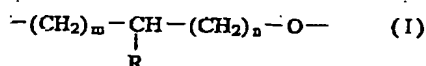


(式中、m、nは各々0~5の整数を表し、かつm+nは1~5である。Rは分子量が40~1000の1価の有機基

を表す。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 オキシメチレン基を主たる繰返し単位とし、下記一般式 (I) で示される分岐単位を有する分岐ポリアセタール共重合体 (A) 100重量部に、ポリアルキレンエーテル単位を主構成成分とする化合物 (B)



(式中、m、nは各々0～5の整数を表し、かつm+nは1～5である。Rは分子量が40～1000の1価の有機基を表す。)

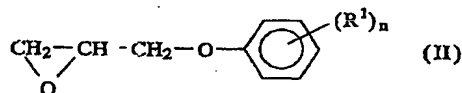
【請求項2】 一般式 (I) で示される分岐単位におけるRが、芳香環を有する1価の有機基から選ばれたものである請求項1記載の分岐ポリアセタール樹脂組成物。

【請求項3】 分岐ポリアセタール共重合体 (A) が、トリオキサン (a) 100重量部、単官能グリシジル化合物 (b-1) 0.001～10重量部及びトリオキサンと共重合可能な環状エーテル化合物 (c) 0～20重量部を共重合して得られたものである請求項1又は2記載の分岐ポリアセタール樹脂組成物。

【請求項4】 単官能グリシジル化合物 (b-1) が、100～1000の分子量を有するグリシジルエーテル化合物及びグリシジルエステル化合物からなる群から選ばれた化合物である請求項3記載の分岐ポリアセタール樹脂組成物。

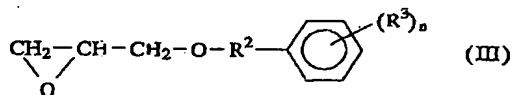
【請求項5】 単官能グリシジル化合物 (b-1) が、下記一般式 (II)、(III) 及び (IV) で示されるグリシジルエーテル化合物から選ばれたものである請求項3又は4記載の分岐ポリアセタール樹脂組成物。

【化2】



(式中、R¹は炭素数1～12のアルキル基、置換アルキル基、アルコキシ基、アリール基、置換アリール基、或いはハロゲンであり、nは0～5の整数であって、nが2以上の場合R¹は同一物でも異なってもよい。)

【化3】

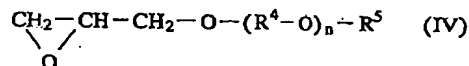


(式中、R²は炭素数1～30のアルキレン基、置換アルキレン基、ポリアルキレンオキシドグリコール残基、R³は炭素数1～12のアルキル基、置換アルキル基、アルコキシ基、アリール基、置換アリール基、或いはハロゲンであり、nは0～5の整数であって、nが2以上の場合R³は同一物でも異なってもよい。)

0.1～30重量部及び／又は水酸基を有する多価アルコールの脂肪酸エステル (C) 0.01～10重量部を配合してなる分岐ポリアセタール樹脂組成物。

【化1】

【化4】



(式中、R⁴は炭素数1～30のアルキレン基、nは0～20の整数を表し、R⁵は炭素数1～30のアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基もしくはアルキニル基を示す。)

【請求項6】 分岐ポリアセタール共重合体 (A) が、トリオキサン (a) 100重量部、分岐形成可能な環状ホルマール化合物 (b-2) 0.001～10重量部及びトリオキサンと共重合可能な環状エーテル化合物 (c) 0～20重量部を共重合して得られたものである請求項1又は2記載の分岐ポリアセタール樹脂組成物。

【請求項7】 分岐ポリアセタール共重合体 (A) が、トリオキサンと共重合可能な環状エーテル化合物 (c) を必須とし、トリオキサン100重量部に対し0.1～20重量部の割合で共重合したものである請求項3～6の何れか1項記載の分岐ポリアセタール樹脂組成物。

【請求項8】 トリオキサンと共重合可能な環状エーテル化合物 (c) が、エチレンオキシド、1,3-ジオキサラン、ジエチレングリコールホルマール及び1,4-ブタンジオールホルマールから選ばれたものである請求項3～7の何れか1項記載の分岐ポリアセタール樹脂組成物。

【請求項9】 ポリアルキレンエーテル単位を主構成成分とする化合物 (B) が、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール及びこれらの構成単位を有するコポリマーグリコールより選ばれる1種又は2種以上である請求項1～8の何れか1項記載の分岐ポリアセタール樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、剛性が高く、帯電防止性能に優れた分岐ポリアセタール樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリアセタール樹脂は、機械的特性、耐疲労性、熱的特性、電気的特性、摺動性、成形性等において優れた特性を持っており、主に構造材料や機構部品等として電気機器、自動車部品、精密機械部品等に広く使用されている。しかし、ポリアセタール樹脂は、その

ままでは高い表面固有抵抗を有するため、用途によっては静電気ノイズ、表面に異物の付着等、帯電に起因する障害が予想され、その利用分野にも自ずと制約があった。このような静電気障害に対処するためポリアセタール樹脂に各種の帯電防止剤を配合することが提案されている。

【0003】例えば、ポリエチレングリコール等のポリアルキレングリコールや水酸基を有する多価アルコールの脂肪酸エステルは適度の吸湿性があり、ポリアセタール樹脂に配合することにより導電性、帯電防止性を改善することが知られている。しかしながら、ポリアセタール樹脂にポリアルキレングリコール等を配合すると著しい強度低下を生じ実用上問題となることがある。また、帯電防止性の長期安定性の面でも十分とは言えない。このように、ポリアセタール樹脂に単に添加物を配合するという手法では、近年益々、高度化、複合化、特殊化する要求特性に十分に應えることができない。

【0004】このような従来技術に鑑みて、本発明者は、ポリアセタール樹脂が本来有する優れた諸特性を維持しつつ帯電防止性を付与させるためには、ポリアセタール樹脂のポリマー骨格自体の変性とかかるポリマーを基体とする樹脂組成物の設計が、課題解決の重要な鍵を握るものと推測した。このようなポリアセタール樹脂のポリマー骨格自体の変性に関して、特開平3-170526号公報には、トリオキサソランとエチレンオキシド、1,3-ジオキサソラン、1,3-ジオキサセパン、1,3,5-トリオキサセパン、1,3,6-トリオキサソカンから選ばれた少なくとも1種の環状エーテル化合物、及

びグリシジルフェニルエーテル、スチレンオキシド、グリシジルナフチルエーテルから選ばれた少なくとも1つの化合物を共重合した変性ポリアセタール共重合体が開示されている。しかしながら、この変性ポリアセタール共重合体は、結晶化速度増大による成形性の改善、特にハイスイクル性を目的としたものであり、他の特性の改善については殆ど開示されていない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記の如き課題を解決し、ポリアセタール樹脂が有する優れた外観、剛性等の諸特性を維持しつつ帯電防止性を付与した樹脂材料を提供することにある。

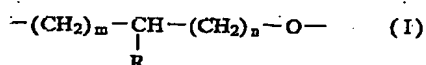
【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達成するために、ポリアセタール樹脂の分子骨格或いは樹脂物性にまで踏み込んで詳細な検討を行った結果、目的達成に有効なポリマー骨格の変性とかかるポリマーへの有効な配合成分を見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】即ち本発明は、オキシメチレン基を主たる繰返し単位とし、下記一般式(I)で示される分岐単位を有する分岐ポリアセタール共重合体(A) 100重量部に、ポリアルキレンエーテル単位を主構成成分とする化合物(B) 0.1~30重量部及び/又は水酸基を有する多価アルコールの脂肪酸エステル(C) 0.01~10重量部を配合してなる分岐ポリアセタール樹脂組成物である。

【0008】

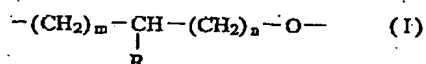
【化5】



【0009】(式中、m、nは各々0~5の整数を表し、かつm+nは1~5である。Rは分子量が40~1000の1価の有機基を表す。)

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。まず、本発明において基体樹脂として用いる分岐ポリアセタール共重合体(A)は、オキシメチレン基(−CH2−O−)を主たる繰返し単位とし、下記一般式



【0012】(m、nは各々0~5の整数を表し、かつm+nは1~5である。Rは分子量が40~1000の1価の有機基を表す。)

一般式(I)で示される分岐単位において、分岐基であるRは分子量が40~1000の1価の有機基である。Rの分子量が40未満では剛性の維持又は向上は期待できず、分子量が1000を超えると結晶化度低下の問題がある。好ましくは、Rの分子量は50~500である。また、Rを形成

(I)で示される分岐単位を有するものであり、かかる分岐単位が存在は、本発明の目的を達成するための重要な要素の1つである。分岐単位を有しない通常のポリアセタール樹脂を用いたのでは、後述する化合物(B)及び/又は(C)を配合しても本発明の目的を達成することはできない。

【0011】

【化6】

する1価の有機基としては芳香環を有するものが好ましく、剛性の維持又は向上に対して顕著な効果がある。

【0013】また、剛性及び靱性の維持又は向上と他の諸物性の維持の観点から、一般式(I)で示される分岐単位はポリマー骨格中にランダムに存在するのが好ましく、その割合は、オキシメチレン単位(−CH2−O−) 100重量部に対して 0.001~10重量部が好ましく、特に好ましくは0.01~3重量部である。

【0014】本発明において用いられる分岐ポリアセタール共重合体(A)は、その製造方法を特に限定されるものではないが、トリオキサン(a) 100重量部、単官能グリシジル化合物(b-1) 0.001~10重量部及びトリオキサンと共重合可能な環状エーテル化合物(c) 0~20重量部を共重合して得られたものが好ましく、かかるモノマー成分からなる分岐ポリアセタール共重合体(A)は製造が容易で、得られた共重合体の性質が優れるという特徴を有する。ここで用いられるトリオキサン(a)とは、ホルムアルデヒドの環状三量体であり、一般的には酸性触媒の存在下でホルムアルデヒド水溶液を反応させることによって得られ、これを蒸留等の方法で精製して用いられる。重合に用いるトリオキサン(a)は、水、メタノール、蟻酸などの不純物を極力含まないものが好ましい。

【0015】次に、単官能グリシジル化合物(b-1)とは、分子中にグリシジル基を1個有する有機化合物を総称したものであり、例えば、グリシドール、脂肪族アルコール又は芳香族アルコール或いはこれらの(ポリ)アルキレングリコール付加物とグリシドールとからなるグリシジルエーテル、脂肪族カルボン酸又は芳香族カルボン酸或いはこれらの(ポリ)アルキレングリコール付加物とグリシドールとからなるグリシジルエステルが代表例として挙げられる。かかる単官能グリシジル化合物(b-1)は、本発明において使用する分岐ポリアセタール共重合体(A)の分岐構成成分として用いられる。

【0016】単官能グリシジル化合物(b-1)としては、前記一般式(II)、(III)及び(IV)で示されるグリシジルエーテル化合物が好ましく、具体例としては、メチルグリシジルエーテル、エチルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、2-メチルオクチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、p-ターシャリーブチルフェニルグリシジルエーテル、sec-ブチルフェニルグリシジルエーテル、n-ブチルフェニルグリシジルエーテル、フェニルフェノールグリシジルエーテル、クレジルグリシジルエーテル、ジブロモクレジルグリシジルエーテル、脂肪族アルコール又は芳香族アルコールの(ポリ)エチレングリコール付加物とグリシドールとからなるグリシジルエーテル等が挙げられる。また、グリシジルエステル化合物の具体例としては、グリシジルアセテート、グリシジルステアレート等が挙げられる。このような単官能グリシジル化合物の中で、好ましいのは、芳香環を有するものである。中でも、前記一般式(II)及び(III)であって、オルト位に置換基R1又はR3を有するものが好ましい。かかる置換基としては、炭素数4以上のものが好ましく、特に好ましくは芳香環を有するものである。具体例としては、o-フェニルフェノールグリシジルエーテル等が挙げられる。

【0017】本発明で使用する分岐ポリアセタール共重

合体(A)の製造にあたり、単官能グリシジル化合物(b-1)の共重合量は、(a)成分のトリオキサン 100重量部に対して 0.001~10重量部であり、好ましくは 0.01~10重量部、特に好ましくは 0.1~5重量部である。(b-1)成分の共重合量がこれより過少では、本発明の目的の一つである強度、剛性等の物性の維持又は改善効果が得られず、逆に過大になると結晶性の低下による強度、剛性等の低下の問題、流動性低下による成形性の問題が生じるおそれがある。

【0018】また、単官能グリシジル化合物(b-1)として、分子量が 100~1000のものをを用いるのが好ましい。単官能グリシジル化合物(b-1)の分子量が大き過ぎると、その共重合によって生じる分岐ポリアセタール共重合体(A)の分岐鎖が長くなり、樹脂の結晶性等を乱してその基本的性質である摺動特性に対しても好ましくない影響が生じるおそれがある。逆に(b-1)成分の分子量が小さ過ぎると、本発明の目的の一つである剛性と靱性の維持、向上に対する効果が極めて小さなものとなる。

【0019】本発明において用いられる分岐ポリアセタール共重合体(A)は、さらにトリオキサンと共重合可能な環状エーテル化合物(c)を共重合成分として加え、共重合したものが好ましい。かかる環状エーテル化合物(c)は、本発明が目的の一つとする剛性、靱性の維持又は改善のためには特に必須とするものではないが、分岐ポリアセタール共重合体(A)を製造する際の重合反応を安定化させると共に、生成した分岐ポリアセタール共重合体(A)の熱安定性を高めるためには、かかる環状エーテル化合物を共重合成分として用いるのが極めて有効である。トリオキサンと共重合可能な環状エーテル化合物(c)としては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、エピクロロヒドリン、エピブromoヒドリン、スチレンオキシド、オキセタン、3, 3-ビス(クロルメチル)オキセタン、テトラヒドロフラン、トリオキセパン、1, 3-ジオキサラン、プロピレングリコールホルマール、ジエチレングリコールホルマール、トリエチレングリコールホルマール、1, 4-ブタンジオールホルマール、1, 5-ペンタンジオールホルマール、1, 6-ヘキサジオールホルマール等が挙げられる。中でも、エチレンオキシド、1, 3-ジオキサラン、ジエチレングリコールホルマール、1, 4-ブタンジオールホルマールが好ましい。本発明で使用する分岐ポリアセタール共重合体(A)において、環状エーテル化合物(c)の共重合量は、(a)成分のトリオキサン 100重量部に対して 0~20重量部であり、好ましくは 0.05~15重量部、特に好ましくは 0.1~10重量部である。環状エーテル化合物(c)の共重合割合が過少では、共重合反応が不安定になると共に、生成する分岐ポリアセタール共重合体の熱安定性が劣るものとなり、逆に環状エーテル化合物(c)の共重合割合

が過大になると、本発明の目的特性の1つである剛性、強度等の機械的物性が低下し不十分なものになる。

【0020】本発明において使用する分岐ポリアセタール共重合体(A)は、基本的には上記のトリオキサン(a)、単官能グリシジル化合物(b-1)及び環状エーテル化合物(c)を、必要に応じて適量の分子量調節剤を添加して、カチオン重合触媒を用いて塊状重合を行う等の方法で得られる。

【0021】分子量調整剤としては、メチラール、メトキシメチラール、ジメトキシメチラール、トリメトキシメチラール、オキシメチレンジ-n-ブチルエーテル等のアルコキシ基を有する低分子量アセタール化合物、メタノール、エタノール、ブタノール等のアルコール類、エステル化合物などが例示される。その中でも、アルコキシ基を有する低分子量アセタール化合物が特に好ましい。また、これらの分子量調整剤の添加量は、本発明の効果を損なわない範囲であれば、何ら限定されるものではない。

【0022】また、カチオン重合触媒としては、四塩化鉛、四塩化スズ、四塩化チタン、三塩化アルミニウム、塩化亜鉛、三塩化バナジウム、三塩化アンチモン、五フッ化リン、五フッ化アンチモン、三フッ化ホウ素、三フッ化ホウ素ジエチルエーテラート、三フッ化ホウ素ジブチルエーテラート、三フッ化ホウ素ジオキサネート、三フッ化ホウ素アセチックアンハイドレート、三フッ化ホウ素トリエチルアミン錯化合物等の三フッ化ホウ素配位化合物、過塩素酸、アセチルパークロレート、ト-ブチルパークロレート、ヒドロキシ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、p-トルエンスルホン酸等の無機及び有機酸、トリエチルオキシニウムテトラフロロボレート、トリフェニルメチルヘキサフロロアンチモネート、アリルジアゾニウムヘキサフロロホスフェート、アリルジアゾニウムテトラフロロボレート等の複合塩化合物、ジエチル亜鉛、トリエチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロライド等のアルキル金属塩、ヘテロポリ酸、イソポリ酸等が挙げられる。その中でも特に三フッ化ホウ素、三フッ化ホウ素ジエチルエーテラート、三フッ化ホウ素ジブチルエーテラート、三フッ化ホウ素ジオキサネート、三フッ化ホウ素アセチックアンハイドレート、三フッ化ホウ素トリエチルアミン錯化合物等の三フッ化ホウ素配位化合物が好ましい。これらの触媒は有機溶剤等で予め希釈して用いることもできる。

【0023】また、本発明で用いる分岐ポリアセタール共重合体(A)は、ポリアセタール共重合体の分子鎖中において単官能グリシジル化合物(b-1)及び環状エーテル化合物(c)に由来する構成単位が均一に分散していることが望ましく、このためには、重合によるポリアセタール共重合体(A)の製造に際して、あらかじめグリシジル化合物(b-1)、環状エーテル化合物(c)及び触媒を均一混合しておき、これを別途重合機

に供給されるトリオキサン(a)の溶融物に添加して重合させる方法或いは前記均一混合物を更にトリオキサン(a)と混合した後、重合機に供給して重合する方法が有効である。特にグリシジル化合物(b-1)の反応速度は他の(a)、(c)成分のそれより遅い場合が多く、(b-1)成分と触媒を予め混合しておくことは極めて有効である。このように、予め混合し均一溶液状態としておくことでグリシジル化合物に由来する分岐構造の分散状態が良好となる。

【0024】本発明で使用するポリアセタール共重合体(A)を製造するにあたり、重合装置は特に限定されるものではなく、公知の装置が使用され、バッチ式、連続式等、いずれの方法も可能である。また、重合温度は65～135℃に保つことが好ましい。重合後の失活は、重合反応後、重合機より排出される生成反応物、あるいは、重合機中の反応生成物に塩基性化合物、あるいは、その水溶液等を加えて行う。

【0025】重合触媒を中和し失活するための塩基性化合物としては、アンモニア、或いは、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリエタノールアミン、トリブタノールアミン等のアミン類、或いは、アルカリ金属、アルカリ土類金属の水酸化物塩類、その他公知の触媒失活剤が用いられる。また、重合反応後、生成物にこれらの水溶液を速やかに加え、失活させることが好ましい。かかる重合方法及び失活方法の後、必要に応じて更に、洗浄、未反応モノマーの分離回収、乾燥等を従来公知の方法にて行う。

【0026】上記のようにして得られ、本発明で使用するポリアセタール共重合体(A)の重合度等については特に制約はなく、その使用目的や成形手段に応じた重合度等の調整が可能であるが、成形用に供する場合、温度190℃、荷重2.06kgにおいて測定されるメルトインデックス(MI)が1～100g/10分であることが好ましく、特に好ましくは2～90g/10分である。また、粘度を調整するために、ジグリシジル化合物等の架橋剤を少量共重合することもできる。

【0027】なお、上記のポリアセタール共重合体(A)の製法、モノマー構成において、単官能グリシジル化合物(b-1)に代えて分岐形成可能な環状ホルマール化合物(b-2)を用いることも可能であり、上記同様に、好ましいポリアセタール共重合体(A)が得られる。分岐形成可能な環状ホルマール化合物としては、4-メチル-1,3-ジオキサラン、4-エチル-1,3-ジオキサラン、4-イソプロピルジオキサラン、4-フェニル-1,3-ジオキサラン等が挙げられる。

【0028】次に、本発明の配合成分であるポリアルキレンエーテル単位を主構成成分とする化合物(B)及び水酸基を有する多価アルコールの脂肪酸エステル(C)について説明する。本発明の樹脂組成物は、上記の如き分岐ポリアセタール共重合体(A)にかかる帯電防止付

与成分を配合したことを特徴とする。単に分岐構造を導入して変性した分岐ポリアセタール共重合体だけでは、剛性は向上するものの帯電防止性能は十分ではない。逆に、これら帯電防止付与成分を用いても、分岐構造を有しない一般的なポリアセタール樹脂に配合したのでは、前述した如く、初期帯電防止性能は付与できるものの、剛性や長期帯電防止性はなお不十分なものとなる。これに対し、このような分岐ポリアセタール共重合体(A)にポリアルキレンエーテル単位を主構成成分とする化合物(B)及び／又は水酸基を有する多価アルコールの脂肪酸エステル(C)を配合することにより、剛性等の諸特性と帯電防止性能を兼備した優れた樹脂組成物が得られることは全く予期せぬ驚くべきことであり、本発明者が鋭意検討した結果、初めて見出したことである。

【0029】本発明で使用するポリアルキレンエーテル単位を主構成成分とする化合物(B)は、主構成成分であるポリアルキレンエーテル単位が炭素数2〜4個よりなる脂肪族エーテル基を主たる繰返し単位とするポリエーテルで、単独重合体であっても共重合体であってもよい。また側鎖の有無を問わず、末端基の種類も特に特に限定されない。例として、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、クロロヒドリンラバー及びこれらの構成単位を有するコポリマーグリコール等が挙げられ、これらの1種又は2種以上が用いられる。これらは比較的分子量の低いものから高いものまで使用可能であるが、帯電防止性能は分子量の増大と共に低下する傾向があり、従って分子量20000以下、特に400〜1000程度が好ましい。かかるポリアルキレンエーテル単位を主構成成分とする化合物(B)の配合量は、分岐ポリアセタール共重合体

(A) 100重量部に対して0.1〜30重量部、好ましくは0.2〜20重量部、特に好ましくは0.3〜10重量部である。(B)成分の配合量が過少であると本発明の目的とする帯電防止性能の効果が十分得られず、また過大であると分岐ポリアセタール共重合体の特徴が失われ、何れも好ましくない。

【0030】次に、本発明の組成物における水酸基を有する多価アルコールの脂肪酸エステル(C)とは、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキシン酸、ベヘン酸、モンタン酸、クエン酸、オレイン酸、ヒドロキシステアリン酸等の脂肪酸と、グリセリン、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、ソルビトール等の多価アルコールとの反応により得られる少なくとも一個の遊離水酸基と少なくとも一個のエステル基とを有する脂肪酸エステルアルコールである、これら水酸基を有する多価アルコールの脂肪酸エステル(C)の配合量は、分岐ポリアセタール共重合体(A) 100重量部に対して0.01〜10重量部、好ましくは0.03〜5重量部、特に好ましくは0.1〜3重量部である。

【0031】本発明において、上記の如き化合物(B)

及び脂肪酸エステル(C)は、その何れか一方を配合するだけでも本発明が目的とするバランスのとれた諸特性を兼備した組成物が得られるが、これらの成分を併用することにより帯電防止効果は更に増強され、一層好ましい組成物が得られる。

【0032】本発明の樹脂組成物には、必要に応じて選択される各種の安定剤を配合するのが好ましい。安定剤としては、ヒンダードフェノール系化合物、窒素含有化合物、アルカリ或いはアルカリ土類金属の水酸化物、無機塩、カルボン酸塩等のいずれか1種又は2種以上を挙げることができる。更に、本発明の目的・効果を阻害しない限り、必要に応じて、熱可塑性樹脂に対する一般的な添加剤、例えば染料、顔料等の着色剤、滑剤、離型剤、帯電防止剤、界面活性剤、或いは、有機高分子材料、無機または有機の繊維状、粉体状、板状の充填剤等を1種又は2種以上添加することができる。

【0033】本発明の組成物の調製は、従来の樹脂組成物調製法として一般に用いられている公知の方法により容易に調製される。例えば、各成分を混合した後、押出機により練り込み押出してペレットを調製し、そのペレットを所定量混合して成形に供し成形後に目的組成の成形品を得る方法、成形機に各成分の1または2以上を直接仕込む方法等、何れも使用できる。

【0034】

【実施例】以下、実施例により、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。尚、評価は次の方法で行った。

〔引張強度〕射出成形機を用いてダンベル型試験片を成形し、ASTM D638 法に準じて測定を行った。

〔曲げ弾性率〕射出成形機を用いて試験片を成形し、ASTM法に準じて測定を行った。

〔表面固有抵抗〕JIS K 6911に従い、表面固有抵抗(Ω)を測定した。

実施例1〜12

外側に熱(冷)媒を通すジャケットが付き、断面が2つの円が一部重なる形状を有するバレルと、パドル付き回転軸で構成される連続式混合反応機を用い、パドルを付した2本の回転軸をそれぞれ150rpmで回転させながら、トリオキサン(a)、単官能グリシジル化合物(b-1)、環状エーテル化合物(c)を表1に示す割合で加え、更に分子量調節剤としてメチラルを連続的に供給し、触媒の三フッ化ホウ素ジブチルエーテラートのジブチルエーテル溶液をトリオキサンに対して三フッ化ホウ素換算で0.005重量%となる様に混合した均一混合物を連続的に添加供給し塊状重合を行った。重合機から排出された反応生成物は速やかに破碎機に通しながら、トリエチルアミンを0.05重量%含有する60℃の水溶液に加え触媒を失活した。さらに、分離、洗浄、乾燥後、粗ポリアセタール共重合体を得た。

【0035】次いで、この粗ポリアセタール共重合体 1

00重量部に対して、トリエチルアミン5重量%水溶液を4重量%、ペンタエリスリチル-テトラキス〔3- (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート〕を0.3重量%添加し、2軸押出機にて210℃で熔融混練し不安定部分を除去した。得られたポリアセタール共重合体は、ヘキサフルオロイソプロパノールd₂を溶媒とする¹H-NMR測定により、その構造及び共重合組成を確認した。

【0036】上記の方法で得た分岐ポリアセタール共重合体100重量部に、表1に示す化合物(B)、(C)を添加し、更に安定剤としてペンタエリスリチル-テトラキス〔3- (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート〕0.03重量部及びメラミン

0.15重量部を添加し、2軸押出機にて210℃で熔融混練し、ペレット状の分岐ポリアセタール樹脂組成物を得た。前述の方法で評価した評価結果を表1に示す。

比較例1~6

単官能グリシジル化合物(b-1)を使用せずに調製され分岐構造を持たないポリアセタール共重合体を基体樹脂とした場合、及び分岐ポリアセタール共重合体を用い化合物(B)、(C)を配合しなかった場合について、実施例と同様にしてペレット状の組成物を調製し評価した。結果を表1に示す。

【0037】

【表1】

		ポリセタール共重合体 (A) ; ポリマー組成					樹 脂 組 成 物					引張強度 (MPa)	曲げ率 (MPa)	表面抵抗 (Ω)
		トリオキシ (a) 重量部	(b-1) 成分		(c) 成分		(A) 重量部	(B) 成分		(C) 成分				
			種 類	重量部	種類	重量部		種類	重量部	種類	重量部			
実 施 例	1	100	BGE	0.3	DO	3.3	100	PEG	5	—	—	61	2350	5.7×10^{12}
	2	100	BGE	0.3	DO	3.3	100	—	—	C1	1.0	64	2500	5.3×10^{11}
	3	100	BGE	0.3	DO	3.3	100	PEG	5	C1	0.5	61	2350	3.6×10^{11}
	4	100	BGE	0.3	DO	3.3	100	PPG	5	C1	0.5	61	2350	5.2×10^{11}
	5	100	BGE	0.3	DO	3.3	100	PTMG	5	C1	0.5	61	2350	5.5×10^{11}
	6	100	2EHGE	0.3	DO	3.3	100	PEG	5	C1	0.5	60	2200	3.6×10^{11}
	7	100	PGE	0.03	DO	3.3	100	PEG	5	C1	0.5	63	2400	3.6×10^{11}
	8	100	CGE	0.03	DO	3.3	100	PEG	5	C1	0.5	63	2400	3.6×10^{11}
	9	100	OPPG	0.03	DO	3.3	100	PEG	5	C1	0.5	62	2380	3.6×10^{11}
	10	100	BGE	0.3	DO	3.3	100	PEG	5	C2	0.5	61	2340	4.3×10^{11}
	11	100	BGE	0.3	DO	3.3	100	PEG	2	C1	2.0	63	2430	4.7×10^{11}
	12	100	BGE	0.3	EO	2.0	100	PEG	5	C1	0.5	61	2340	4.3×10^{11}
比 較 例	1	100	—	—	DO	3.3	100	—	—	—	—	62	2300	1.0×10^{16}
	2	100	—	—	DO	3.3	100	—	—	C1	1.0	58	2150	5.3×10^{11}
	3	100	—	—	DO	3.3	100	PEG	2	C1	2.0	59	2020	4.7×10^{11}
	4	100	—	—	DO	3.3	100	PEG	5	C1	0.5	60	1860	3.6×10^{11}
	5	100	BGE	0.3	DO	3.3	100	—	—	—	—	65	2530	1.0×10^{16}
	6	100	2EHGE	0.3	DO	3.3	100	—	—	—	—	64	2500	1.0×10^{16}

【0038】(b-1)成分

BGE : ブチルグリシジルエーテル

2EHGE : 2-エチルヘキシルグリシジルエーテル

PGE : フェニルグリシジルエーテル

CGE : クレジルグリシジルエーテル

OPPG : o-フェニルフェノールグリシジルエーテル

(c)成分

DO : 1, 3-ジオキソラン

EO : エチレンオキシド

化合物(B)

PEG : ポリエチレングリコール (重量平均分子量4000)

PPG : ポリプロピレングリコール (重量平均分子量4000)

PTMG : ポリテトラメチレングリコール (重量平均分子量4000)

化合物(C)

C1 : グリセリンモノステアレート

C2 : グリセリンモノラウレート

!(8) 001-158850 (P2001-158850A)

フロントページの続き

(72)発明者 田島 義久
静岡県富士市宮島973番地 ポリプラスチ
ックス株式会社内

Fターム(参考) 4J002 CB001 CH012 EH046 FD030
FD106